

POLYMERIZATION OF ETHYLENE

Patent Number: JP59145206
Publication date: 1984-08-20
Inventor(s): TAKAHASHI HAJIME; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI YUKA KK
Requested Patent: ☐ JP59145206
Application Number: JP19830019340 19830208
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F10/02; C08F4/02; C08F4/64
EC Classification:
Equivalents: JP1904266C, JP5021922B

Abstract

PURPOSE: To obtain a (co)polymer of a low melt flow index, by (co)polymerizing ethylene at a high temperature in the presence of a Ziegler catalyst of a specified composition.

CONSTITUTION: A catalyst is prepared by combining (A) a solid catalyst component containing at least titanium, magnesium, and chlorine, obtained by, for example, a method comprising mixing and grinding magnesium chloride, titanium trichloride, and an electron donor, with (B) an organoaluminum compound (e.g., diethylaluminum monochloride) and (C) a silicon compound having a Si-OR bond or a Si-OCOR bond (wherein R is a 1-10 C hydrocarbon), e.g., tetraethoxysilane. The purpose (co)polymer is obtained by polymerizing ethylene or copolymerizing ethylene with an alpha-olefin (e.g., propylene) at a polymerization temperature of 180 deg.C or higher in the presence of the above produced catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—145206

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 10/02
4/02
4/64

識別記号
1 0 6

庁内整理番号
7823—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984) 8 月 20 日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ エチレンの重合法

⑯ 特 願 昭58—19340

⑰ 出 願 昭58(1983) 2 月 8 日

⑱ 発 明 者 高橋肇
四日市市東邦町 1 番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 景山芳輝

四日市市東邦町 1 番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5
番 2 号

㉑ 代 理 人 弁理士 猪股清 外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称 エチレンの重合法

2. 特許請求の範囲

少なくとも 180℃ の重合温度において、下記の成分(A)、成分(B)および成分(C)の組合せからなる触媒にエチレンまたはエチレンと少なくとも一種の α -オレフィンとを接触させることを特徴とする、エチレンの重合法。

成分 A

少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素を含有する固体触媒成分。

成分 B

有機アルミニウム化合物

成分 C

Si-OR 結合または Si-OCOR 結合 (R は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素残基) を有するケイ素化合物

3. 発明の詳細な説明

発 明 の 背 景

本発明は、エチレン重合体の製造法に関する。さらに具体的には、本発明は、使用する触媒に主要な特色を有する 180℃ 以上の高温でエチレンを単独重合および共重合させる方法に関する。

ポリエチレンの製造方法として、重合を高温で行うことにより生成したポリマーが重合媒体に溶解した状態で実施する重合法はすでに公知である。この重合の利点としては、下記のものが挙げられる。すなわち、エチレンの重合は発熱反応であるので除熱がプロセス上の大きな問題であるところ高温重合は反応温度が高いので内温と冷却媒体の温度差を大きくとることができ除熱効率が極めて良好である。また、ポリエチレンは一般にペレットの形が使用されるところ、懸濁重合および気相重合によるポリエチレンは粉末状であつて、ペレット形にするためには溶融する必要があるのに対して、高温重合では重合熱を利用して溶融状態のポリエチレンを押出機に導入できるためエネルギー

一的に極めて有利である。これらの利点を生かすには重合温度がより高いことが望ましい。

一方、重合を高温で行なう場合の問題点は、高温重合ではエチレンの生長速度に比し連鎖移動速度が著しく大きくなるため、製造されるポリマーのメルトフローインデックス(MFRと略す)が充分低い領域まで製造し得ないということである。このことはエチレンに対し α -オレフィンを共重合する場合には、 α -オレフィンの連鎖移動速度がエチレンより大きくなる為に、MFRを低下させることが更に困難となる。

上記の点は、目標とするポリマーのMFRとの関係において重合反応温度に上限を生じ、ひいてはポリマーの転化率を制限することになる。したがって、十分に高い温度領域において広範囲のMFRを実現しうる触媒の開発はきわめて重要である。

発明の概要

要 旨

本発明は上記の点に解決を与えることを目的とし、特定の態様の組合せ触媒を使用することによ

つてこの目的を達成しようとするものである。

したがって、本発明によるエチレンの重合法は、少なくとも180℃の重合温度において、下記の成分(A)、成分(B)および成分(C)の組合せからなる触媒にエチレンまたはエチレンと少なくとも一種の他の α -オレフィンとを接触させること、を特徴とするものである。

成分 A

少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素を含有する固体触媒成分

成分 B

有機アルミニウム化合物

成分 C

Si-OR 結合または Si-OCOR 結合 (R は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素残基) を有するケイ素化合物

効 果

本発明により少なくとも180℃の温度においてこの特定のチーグラ型触媒を使用してエチレンの単独重合およびエチレンと少なくとも1種の他の α -オレフィンとの共重合を行なうと、工業的

に十分に低いMFRのポリマーが得られる。この理由は必ずしも明らかでないが、前述の成分Cの化合物の存在が重合体MFRの制御性を改善する上において大きな役割をはたしているものと推定される。

発明の具体的説明

使 用 触 媒

成分 A

成分Aは少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素を含有する固体触媒成分であり、従来から成分Bと共に使用すれば一般に高い活性を与えるものとして知られているものである。このような固体触媒成分はすでに数多く知られており、多くの場合チタン化合物がマグネシウム化合物に担持された形で存在する。塩素分は、チタン化合物またはマグネシウム化合物から供給されるのが普通である。担持手段としては、例えば、ハロゲン化マグネシウム、アルコキシマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、グリニヤール化合物のようなマグネシウム化合物とチタン化合

物とを直接反応させるか、あるいは電子供与体や金属ハロゲン化合物を予め前記マグネシウム化合物に作用させたのちチタン化合物を反応させる方法が一般的に採用されている。

好適なものは、チタン含量が0.5~15重量%、チタン/マグネシウム(原子比)が0.05~0.5、そしてハロゲン含量が30~70重量%であるものである。

成分Aは、その定義から明らかなようにTi、MgおよびCl以外の成分を含んでいてもよい。そのような任意成分の具体例は、ケイ素およびアルミニウムである。ケイ素は四塩化ケイ素その他のハロゲン化ケイ素、メチルハイドロジエンポリシロキサン(たとえば、粘度が10~100センチストークス程度のもの)、その他のシロキサン類の形で、アルミニウムは三塩化アルミニウムその他のハロゲン化アルミニウムの形で、成分A調製時に添加することができる。これらのような金属ないし亜金属成分(M)は、M/Ti原子比が0.01~0.2程度の量で成分A中に存在することができる。

このような担持触媒成分の製造法は公知のものいずれも採用可能であり、例として特公昭50-28479号、特公昭54-23394号および、特開昭54-45696号各公報ならびに特願昭56-75942号および特願昭56-108538号各明細書などに記載の技術を挙げることができる。

本発明で使用するのに好ましい成分Aとしては、具体的には、たとえば下記のものがある。

- (i) ジハロゲン化マグネシウム、三塩化チタンおよび電子供与体を混合粉砕して得られる固体組成物、
- (ii) ジハロゲン化マグネシウム、三塩化チタン、四塩化ケイ素および電子供与体を混合粉砕して得られる固体組成物、
- (iii) ジハロゲン化マグネシウムおよびチタン酸エステルを含む均一溶液ないしジハロゲン化マグネシウムの部分溶解溶液に液状のハロゲン化チタンを添加して得られる固体生成物、
- (iv) ジハロゲン化マグネシウム、チタン酸エステルおよび三塩化アルミニウムを含む均一溶液ない

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムブトキシド、ジエチルアルミニウムフエノキシドなど

(v) アルキルシロキサン

トリメチルジメチルシロキサン、トリメチルジエチルシロキサン、ジメチルエチルジエチルシロキサンなどがあげられる。

これらアルキルシロキサンはトリアルキルアルミニウムとポリシロキサン類とを反応させることによって予め合成したものをを用いるのが一般的であるが、重合反応器内で両者をSi/Al原子比1~1.5の割合で混合してその場で(in situ)調製したものであつても良い。

上記の(i)~(v)の有機アルミニウム化合物は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用することができる。これらのうち、本発明の高温下での重合においては、(ii)、(v)のアルキルアルミニウムハライド類を使用すると本発明の効果をj得る上で好適である。

しジハロゲン化マグネシウムの部分溶解溶液にメチルヒドロジエンポリシロキサンおよび液状のハロゲン化チタンを添加して得られる固体生成物。

成分B

成分Bは、有機アルミニウム化合物である。

具体的には、次の(i)~(v)がある。

(i) トリアルキルアルミニウム

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなど

(ii) ジアルキルアルミニウムモノハライド

ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライドなど

(iii) アルキルアルミニウムセスキハライド

エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなど

(iv) ジアルキルアルミニウムハイドライド

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど

(v) アルキルアルミニウムアルコキシド

成分C

成分CとしてのSi-ORまたはSi-OCOR結合を有するケイ素化合物には、式 $R^1_{4-n}SiY_n$ 〔ここで R^1 は炭素数1~10の炭化水素残基であり、Yは-OR²または-OCOR³である(ここで、R²およびR³は R^1 と同一であるかあるいは異なっておりそして R^1 と同じ意味を有し、nは $0 < n \leq 4$ の数である)〕で表わされるものが好適である。

このような化合物には、具体的には、下記のものがある。

(i) テトラアルコキシシラン、例えばテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなど。

(ii) アルキルアルコキシシラン、例えばフエニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジ-イソプロピルジ-イソプロポキシシランなど。

(iii) ジフエニルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ジフエニルジプロピオニルオキシシラン、フエニルトリアセトキシシラン、

フエニルトリプロピオニルオキシシラン、エチルトリアセトキシシランなど。

触媒の調製

成分(A)、(B)および(C)の組合せからなる本発明触媒は、これらの成分を一時に^{または段階的に混合し}あるいは必要に応じて粉碎処理を行なうことによつて、製造することができる。

成分(C)のケイ素化合物は成分(A)および(または)成分(B)に予じめ混合しておいてもよいが、成分(A)と(B)との組合せから触媒前駆体をつくつておき、重合させるべきオレフィンを導入する際に(あるいはそれに先立つて)成分(C)を導入してオレフィン共存下に触媒を形成させるという形態をとることが適当である。

量 比

成分(A)、(B)および(C)の量比は、(B)/(A) (モル比)で1～100、好ましくは3～50、(C)/(B) (モル比)で0.05～2、好ましくは0.1～1、であることが普通である。

る装置も使用できる。この高圧ラジカル重合法用の装置によつて本発明の触媒を使用して重合を行なう方法については、特開昭56-18607号公報に詳細に記述されている。

本発明の重合は、重合体が重合媒体に溶解する条件で行なわれる。重合媒体としては不活性溶媒もしくは単量体自身が用いられる。不活性溶媒としては、n-ヘプタン、n-ドデカン、n-ヘキサデカンのような脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素などを例示することができる。

重合圧力には特に制限はないが、低圧法のポリエチレン製造装置を使用する場合は1～50 kg/cm² / 滞留時間30分～6時間程度、高圧法ポリエチレン製造装置を使用する場合は200～3000 kg/cm² / 滞留時間10秒～5分程度、である。重合温度は、180～350℃、好ましくは220～300℃程度である。

エチレンの重合

本発明の触媒系を用いて行なわれる重合は、エチレンの単独重合またはエチレンと一般式

$R-CH=CH_2$ で表わされる少くとも1種類の他の α -オレフィンとの共重合である。エチレンの単独重合の場合は、生成するポリマーは比重0.95～0.97の範囲の高密度ポリエチレンとなるのが普通である。

一般式 $R-CH=CH_2$ (ここでRは炭素数1～10の炭化水素残基である。) で表わされる共単量体の具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、等がある。これら α -オレフィンは、生成共重合体中に2～15重量%まで共重合させることができる。

重合条件

本発明の重合は、回分式操作としても実施できるが、重合を連続式で行なうのが一般的である。重合装置は通常の低圧法ポリエチレンの製造装置のほかに、高圧ラジカル重合法で一般に用いられ

実 験 例

実施例-1

触媒成分の製造

内容積1リットルのステンレス鋼製ポットに12.7 mm ϕ のステンレス鋼製ボールを見掛け体積で900 ml 充填し、予じめ40時間粉碎処理した金属アルミニウム還元三塩化チタン[TiCl₃(AA)] 50 g、無水塩化マグネシウム120 gおよびメタクリル酸メチル30 gを窒素雰囲気下で封入し、振動ミルで80時間粉碎した。振幅5 mm、モーター回転数1700 rpmであつた。粉碎終了後、ドライボックス内で混合粉碎固体組成物(成分A)をミルより取り出した。

触媒分散液の調製

十分に窒素置換した1リットルのフラスコに充分に脱気精製したn-ヘキサンを300ミリリットル入れ、次いで前述の固体成分5 gとジエチルアルミニウムクロリド(成分B)とを加えてAl/Tiの原子比を12とした。次いで、充分に脱気精製したヘキセン-1を加え、ヘキセン/Tiのモル比が

50となるように調製した。次に、フェニルトリエトキシシラン（PESと略す）（成分C）を、Si/Alの原子比で0.5になるように加えた。

この触媒懸濁液を乾燥窒素で置換した攪拌機付触媒調製槽に入れ、次いで充分に脱気精製したn-ヘキセンを25リットルになるまで加えて固体成分の濃度を0.2g/リットルにした。これを触媒(a)-1とした。

エチレンの高圧重合

内容積15リットルの攪拌式オートクレープ型連続反応器中で、表-1に示す反応条件によりエチレンとヘキセン-1とを共重合させた。触媒は、前述の(a)-1を用いた。生成する重合体の分子量を調節するために、重合初期に水素を連鎖移動剤として添加した。目標重合条件に到達した後は水素の供給を停止して、ポリマーMFR（190℃、2.16kg荷重で測定）の下限を確認した。

重合の結果、固体触媒成分1g当り15,200gの重合体が得られた。得られた重合体の密度は0.9230であり、MFRは0.7（g/10分）まで低

下した。また、分子量分布の広さを示すFR（190℃での荷重10.0kgと2.16kgのメルトインデックス比）は7.8であり、分子量分布は狭かった。

比較例-1

実施例-1の触媒分散液の調製において、PES（成分C）を使用しない他は実施例-1と全く同様にして、触媒分散液(b)-1を調製した。エチレンの重合は実施例-1と同様の方法で行なった。結果を表-1に示す。

表-1から明らかなように、触媒としてPESを使用すると、重合体のMFRを工業的に充分な程度に低下させることができる。

実施例-2～5

実施例-1の触媒分散液の調製において用いたPESを下記に示すようなケイ素化合物に変更した以外は実施例-1と全く同様にして触媒分散液を調製した。

実施例	ケイ素化合物（成分C）	Si/Al （モル比）	触媒分散液
実施例-2	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	0.5	(a)-2
-3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	0.5	(a)-3
-4	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.3	(a)-4
-5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$	0.2	(a)-5

得られた触媒分散液を用いて、実施例-1と同様の方法で重合を行なった。結果を表-1に示す。

実施例-6

触媒成分の製造

窒素置換した外部ジャケットを有する攪拌槽に、充分に脱気精製したn-ヘプタンを1リットル入れ、次いで塩化マグネシウムを0.5モルおよび $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ を1モル、次いで TiCl_4 7モルそれぞれ導入し、70℃で2時間攪拌しながら反応させた。得られた固体（成分A）をn-ヘプタンで充分に洗浄した。

触媒分散液の調製

充分に窒素置換した1リットルのフラスコに充分に脱気精製したn-ヘキサンを300ミリリットル入れ、次いで前述の固体成分5gとジエチルアルミニウムクロリド（成分B）を加え、Al/Tiの原子比を10とした。次いで、ヘキセン-1をヘキセン/Ti=16になるように、またPES（成分C）をSi/Al=0.5になるように加えて攪拌した。

この触媒懸濁液を実施例-1と同様にして希釈

して触媒分散液(a)-6の調製を行なった。

エチレンの高圧重合

実施例-1と同様の方法で重合を行なった。結果を表-1に示す。

比較例-2

実施例-6の触媒分散液の調製において、PES(成分C)を使用しない他は実施例-6と全く同様にして触媒分散液(b)-2を調製した。重合は、実施例-1と同様の方法で重合を行なった。結果を表-1に示す。

実施例-7

1リットルのステンレス鋼製オートクレープにn-ドデカン0.6リットルおよびヘキセン-115ミリリットル入れて、220℃に昇温した。次いで実施例-1で調製した触媒分散液をTiとして1mg加え、ただちにエチレンを導入して全圧を9 kg/cm²-Gとし、さらにこの全圧を維持するようエチレンを導入しながら20分間重合を行なった。その結果、ポリエチレン52gが得られた。このポリエチレンのMFRは0.32g/10分、FRは7.7、

密度は0.9205であつた。また、ここで用いた触媒は活性は2,500 g-PE/g 固体触媒であつた。

比較例-3

実施例-7の重合において、触媒として比較例-1の触媒分散液をTiとして1mgを使用した以外は実施例-7の重合と全く同様に重合を行なった。その結果、ポリエチレン68gが得られた。このポリエチレンのMFRは2.7g/10分、FRは7.8、密度は0.9203であつた。また、触媒活性は3,260 g-PE/g 固体であつた。

表-1

実験例 番 号	重 合 条 件			供 給					対触媒収率 (g-PE/g 固体触媒)	ポリマー MFR (g/10分)	ポリマー FR	ポリマー 密度 (g/cm ³)
	圧 力 (kg/cm ²)	温 度 (℃)	反応時間 (秒)	総供給量 (kg/Hr)	モノマー 種 類	モノマー 含量 (重量%)	水素含量 (モル%)	触 媒				
実施例-1	1000	270	40	30	ヘキセン-1	70	0	(a)-1	15,200	0.70	7.8	0.9230
比較例-1	"	"	"	"	"	"	"	(b)-1	18,100	15.2	7.7	0.9220
実施例-2	"	"	"	"	"	"	"	(a)-2	14,300	1.51	8.1	0.9243
"-3	"	"	"	"	"	"	"	(a)-3	14,800	2.30	7.9	0.9225
"-4	"	"	"	"	"	"	"	(a)-4	17,200	0.87	8.2	0.9231
"-5	"	"	"	"	"	"	"	(a)-5	15,400	1.46	7.6	0.9219
"-6	"	"	"	"	"	"	"	(a)-6	13,500	0.72	7.7	0.9200
比較例-2	"	"	"	"	"	"	"	(b)-2	15,900	13.3	7.9	0.9221